

Е. А. СОРОЧКИНА (УКРАИНА), Р. В. СМОТРАЕВ (УКРАИНА)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Золь-гель методом получена серия сферогранулированных сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония, алюминия и их смеси составом $n_{Zr} : n_{Al} = 1 : 0, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 3$ и $0 : 1$. С целью изучения электроповерхностных и кислотно-основных свойств данных сорбентов использовали метод потенциометрического титрования и спектрофотометрического определения поглощения индикаторов Гаммета. Исследовано влияние состава сорбента на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия с разными соотношениями исходных солей на характер и интенсивность специфической сорбции. Установлено, что все образцы, кроме сорбента на основе чистого гидратированного оксида алюминия, характеризуются специфической сорбцией, о чем свидетельствует сдвиг точки нулевого заряда (ТНЗ) в область значений поверхностного заряда $\sigma \neq 0$, вызванный наличием примесей ионов аммония и хлора. Методами фотометрии и потенциометрического титрования установлено, что сорбенты на основе гидратированного оксида циркония проявляют амфотерные свойства и могут в широком диапазоне рН поглощать как катионы, так и анионы, показывая близкие значения точки нулевого заряда вблизи рН = 7 и обладая широким спектром кислотно-основных центров. Вместе с тем точка нулевого заряда сорбента на основе

гидратированного оксида алюминия существенно отличается от других образцов ($pH_{ТНЗ} = 3,6$), что свидетельствует о преимущественной сорбции катионов в широком спектре pH. Установлено, что изменение состава сорбентов на основе смеси гидратированных оксидов циркония и алюминия незначительно влияет на положение точки нулевого заряда, однако влияет на протекание специфической сорбции на поверхности образцов.

Ключевые слова: гидратированный оксид; цирконий; алюминий; электроповерхностные свойства; точка нулевого заряда.

Series of spherically granular sorbents based on hydrated oxides of zircon, alumina and their mixtures with following composition $n_{Zr} : n_{Al} = 1 : 0, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 3$ и $0 : 1$ was obtained with sol-gel method. In order to study the electrosurface and acid-base properties of the sorbents the method of potentiometric titration and spectrophotometric determination of absorption Hammett indicators have been used. The influence of sorbents composition based on zirconium and aluminum hydrated oxides with different ratios of starting salts on the nature and intensity of specific sorption was studied. It was established that all samples except the sorbent based on pure hydrated aluminum oxide are characterized by specific sorption, as evidenced by a shift of point of zero charge in the surface charge range $\sigma \neq 0$, caused by presence of impurities of ammonium and chlorine ions. Using photometry and potentiometric titration methods it was found that the sorbents show amphoteric properties and can absorb both cations and anions on wide pH range, due to close values the point of zero charge near $pH = 7$ and possessing a broad spectrum of acid-base centers. In addition to that, the point of zero charge of hydrated aluminum oxide is different from other samples ($pH_{PZC} = 3,6$), that testifies to preferential adsorption of cations in a wide range of pH. Was established that change in composition of sorbents based on the mixture of hydrated oxides of zirconium and aluminum insignificant effect on the point of zero charge position, however it affects the specific adsorption intensity on the surface samples.

Key words: hydrated oxide; zircon; aluminium; electrosurface properties; point of zero charge.

Свойства поверхности и границы раздела фаз гидратированных оксидов циркония и алюминия играют важную роль при их использовании в качестве сорбентов и определяют их основные сорбционные свойства. Поверхностные свойства гидратированных оксидов металлов, такие как количество кислотно-основных центров, заряд поверхности и т. п., меняются при воздействии внешних факторов: температуры, наличия примесей в растворе и их концентрации, кислотности среды и т. д. Исследование зависимости поверхностного заряда гидратированных оксидов металлов в водной среде от значения pH растворов посредством установления ТНЗ важно для определения их сорбционных характеристик, изучения селективности по отношению к анионам или катионам и рабочих диапазонов pH. Точка нулевого заряда может быть определена с помощью потенциометрического титрования образцов гидратированных оксидов металлов в растворах с разной ионной силой. Значение pH в точке пересечения нескольких кривых потенциометрического титрования, полученных при разных ионных силах растворов, соответствует значению $pH_{ТНЗ}$ [1], при котором поверхностный заряд гидратированного оксида равен 0 ($\sigma_0 = 0$) и не зависит от концентрации фоновых электролитов.

Согласно проведенным ранее исследованиям $pH_{ТНЗ}$ для оксигидратов циркония лежит в пределах от 3,9 до 8 [2–9]. Для различных образцов как оксида, так и гидроксида алюминия значение точки нулевого заряда варьируется в пределах от 5,5 до 9,4 [1, 10, 11]. В то же время для совместно осажденных гидроксидов циркония и алюминия данная характеристика изучена не столь широко и приводится лишь несколько значений в пределах 6,0–6,1 [12]. Наблюдаемый разброс значений $pH_{ТНЗ}$ зависит от типа поверхности оксидных материалов (кристаллическая или аморфная форма оксида металла), а также, возможно, от размера частиц и присутствия примесей.

Цель исследования – изучение электроповерхностных свойств сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония (ГОЦ) и алюминия (ГОА) методом кислотно-основного титрования. Основная задача – определение точки нулевого заряда сферогранулированных образцов сорбентов на основе ГОЦ и ГОА при разной концентрации фоновых электролитов.

Экспериментальная часть

Гранулированные образцы сорбентов на основе ГОЦ и ГОА и их смесей получали золь-гель методом в процессе гидролиза карбамида в водных растворах оксихлорида циркония и хлорида алюминия. Условия проведения гидролиза описаны в [13], мольное соотношение циркония с алюминием (табл. 1) $n_{Zr} : n_{Al} = 1 : 0$ (образец 1), $2 : 1$ (образец 2), $1 : 1$ (образец 3), $1 : 3$ (образец 4) и $0 : 1$ (образец 5); мольное соотношение ионов металлов (Me) с ионами карбамида (k) $n_{Me} : n_k = 1 : 1,75$. Полученные после гидролиза золи ГОЦ и ГОА гелировали с одновременным гранулированием, отмывали водой и сушили при комнатной температуре [14].

Для определения $pH_{ТНЗ}$ использовали методику, разработанную Парксом [15], с применением 0,1 и 0,01 М растворов KCl. Каждому эксперименту по титрованию суспензии сорбента в растворе соответствовал «холостой» опыт титрования раствора электролита в тех же условиях. Значение $pH_{ТНЗ}$ для сорбентов находили графическим путем как точку пересечения кривых зависимости плотности поверхностного заряда от pH растворов: $\sigma = f(pH)$. Плотность поверхностного заряда рассчитывали по формуле [16]

$$y_0 = \frac{F(c_H(V_{ДН} - V_{ФН}))}{m_1 S_{y11}} - \frac{F(c_{ОН}(V_{ДОН} - V_{ФОН}))}{m_2 S_{y12}},$$

где F – число Фарадея; $F = 96\,500 \text{ К/г-экв}$; c_H и $c_{ОН}$ – концентрация кислоты и щелочи соответственно; $c = 0,1 \text{ г-экв/л}$; $V_{Д}$ и $\Delta V_{Ф}$ – количество кислоты (Н) или щелочи (ОН), добавленное к дисперсии

и фоновому электролиту для достижения одинаковых значений pH, мл; m_1 и m_2 – масса образца, взятого на титрование в кислоте и щелочи соответственно, г; $S_{уд}$ – удельная поверхность соответствующего образца, м²/г.

Пористая структура сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия, рассматриваемых в данной статье, более подробно была исследована в [13], значения удельной поверхности, используемые для дальнейших расчетов, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Удельная поверхность сорбентов на основе ГОЦ и ГОА

Образец	$n_{Zr} : n_{Al}$	$S_{уд}$, м ² /г
1	1 : 0	330
2	2 : 1	434
3	1 : 1	465
4	1 : 3	536
5	0 : 1	326

Поверхностную кислотность полученных образцов исследовали индикаторным методом в водных растворах с фотометрической регистрацией количества адсорбированного реагента с использованием спектрофотометра СФ-46 в видимой части спектра. Для исследования распределения кислотно-основных центров использовали индикаторы с различным значением: бриллиантовый зеленый (pK = 0,5), метиловый оранжевый (pK = 3,46), бромкрезоловый пурпурный (pK = 6,0), феноловый красный (pK = 8,1), тропеолин О (pK = 11,9) и индигокармин (pK = 12,8).

Количество активных центров, которое эквивалентно количеству адсорбированного индикатора, рассчитывали по формуле

$$q_{ц} = \frac{C_{\text{Ind}} V_{\text{Ind}} \Delta D_a}{D_0},$$

где C_{Ind} – начальная концентрация раствора индикатора, моль/л; V_{Ind} – объем раствора красителя, мл; D_0 – оптическая плотность исходного раствора индикатора; ΔD_a – изменение D_0 , происходящее только за счет процесса адсорбции, рассчитанное по формуле

$$\Delta D_a = \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \pm \frac{(D_0 - D_2)(\Delta \text{pH}_3)}{(\text{pH}_0 - \text{pH}_2)},$$

где D_1 – оптическая плотность раствора индикатора после взаимодействия с адсорбентом; D_2 – оптическая плотность раствора индикатора после холостого опыта; pH_0 и pH_2 – кислотность исходного раствора индикатора и холостого хода; ΔpH_3 – изменение кислотности раствора индикатора только за счет процесса сорбции красителя; m_1 и m_2 – масса навески соответственно для рабочего материала и холостого опыта, $m = 0,02$ г.

Результаты исследований и их обсуждение

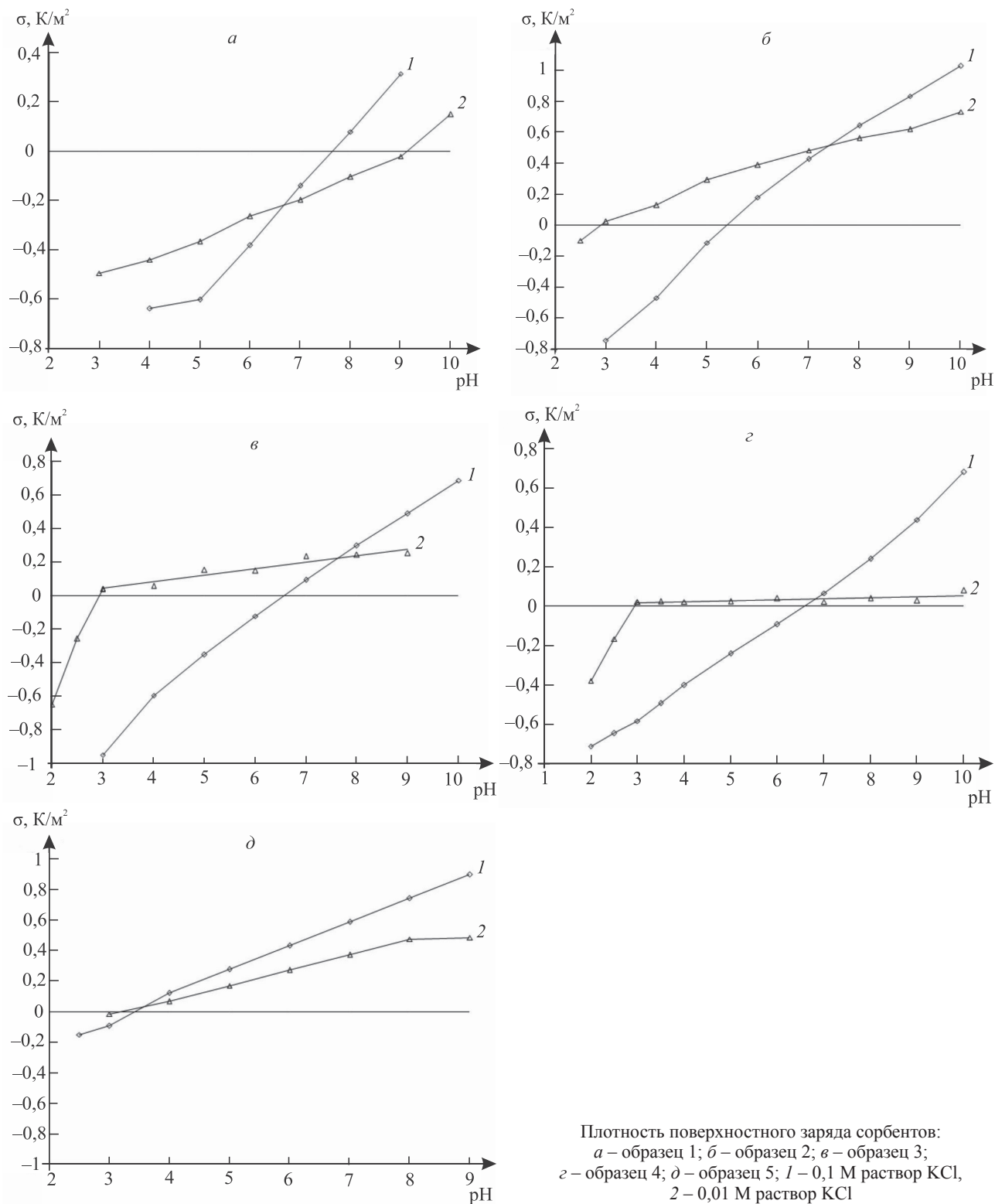
Известно, что при отсутствии специфической сорбции ионов электролита $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ не зависит от концентрации электролита и соблюдается равенство $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ (где $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ – pH изоэлектрической точки, характеризующий отсутствие заряда как в кристаллической решетке, так и во всех плоскостях) [17]. Напротив, при наличии специфической сорбции изменение ионной силы электролита значительно влияет на положение точки пересечения кривых и оси абсцисс за счет образования внутри- и внешнесферных поверхностных комплексов и $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} \neq \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$.

Для образцов 1–5 была определена плотность поверхностного заряда в зависимости от pH раствора при разных концентрациях фонового электролита (см. рис. 1).

Согласно представленным данным, кривые титрования суспензий сорбентов на основе ГОЦ и ГОА при разных концентрациях электролита пересекаются при значениях, отличных от $\sigma_0 = 0$, что свидетельствует о протекании на поверхности сорбентов специфической сорбции.

Известно, что специфическая сорбция происходит на центрах $-\text{OH}$, $-\text{OH}_2$ и $-\text{OH}^{2+}$ [18], которые в значительном количестве имеются на поверхности ГОЦ и ГОА [19], и связана с перераспределением протонов, при этом специфическая адсорбция анионов вызывает сдвиг ТНЗ в отрицательную сторону, а катионов – в положительную. На приведенных кривых титрования образца 1 (рис. 1, а) на основе гидратированного оксида циркония видно, что $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ лежит ниже нулевой линии заряда поверхности, что свидетельствует о протекании специфической сорбции и наличии на поверхности некоторого количества реакционно-

способных гидроксильных групп или остаточного хлора, за счет которых происходит сорбция анионов. Положение ТНЗ выше линии нулевого заряда для образцов 2–5 может быть вызвано наличием на их поверхности некоторого количества неотмытой щелочи [20], в частности ионов аммония. В то же время для всех образцов на основе смеси ГОЦ и ГОА прослеживается смещение точки пересечения кривых титрования ближе к оси абсцисс с уменьшением мольной доли ГОЦ в образце, что свидетельствует об уменьшении концентрации специфически адсорбированных ионов [21]. А для сорбентов на основе чистого оксигидрата алюминия точка пересечения кривых зависимости $\sigma = f(\text{pH})$ для обеих концентраций электролита лежит практически на оси абсцисс ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 3,6$ при $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 3,2$ и $3,4$ для $C_{\text{KCl}} = 0,01$ и $0,1$ М



соответственно), что говорит об отсутствии специфической сорбции ионов или лишь незначительном наличии неотмытых примесей.

Следует отметить, что все образцы, полученные на основе ГОЦ и ГОА (кроме образца 5), показывают близкие значения точки нулевого заряда, которые практически не зависят от мольного состава образцов. Полученные значения $pH_{ТНЗ}$ находятся вблизи $pH = 7$, что свидетельствует о существенной неоднородности активных центров поверхности, принимающих участие в процессах протонирования – депротонирования или присоединения OH^- . Соответственно поверхность изучаемых гидроксидных смесей обладает в равной степени сильными кислотными и основными центрами и проявляет амфотерность с точки зрения теории Бренстеда – Лоури [22]. Для образца 5, полученного на основе чистого оксигидрата алюминия, значение точки нулевого заряда сместилось в кислую область ($pH_{ТНЗ} = 3,6$), что свидетельствует о преимущественной сорбции катионов в широком спектре pH. Несмотря на многочисленные данные о положении точки нулевого заряда для оксида алюминия вблизи 8–9, существуют работы, подтверждающие вероятность отсутствия заряда уже при $pH < 5$, которое, возможно, связано со способом получения оксида алюминия, морфологией, кристаллической структурой и наличием примесей на поверхности, смещающих $pH_{ТНЗ}$ в область более низких значений [23].

Эти данные хорошо коррелируются с результатами фотометрического исследования кислотно-основных центров с использованием индикаторов Гаммета, согласно которым на поверхности изученных сорбентов присутствует широкий спектр активных центров Бренстеда и Льюиса как основного, так и кислотного характера (табл. 2).

Таблица 2

Количество активных центров на поверхности сорбентов при различных значениях рК индикаторов

$n_{Zr} : n_{Al}$	рК					
	0,5	3,46	6,4	8,1	11,8	12,9
	мкмоль/г					
1 : 0	4,83	2,71	4,2	9,63	10,3	4,74
2 : 1	4,01	3,68	4,6	230,35	71,44	3,74
1 : 1	21,86	6,19	9,51	265,65	75,2	1,16
1 : 3	10,36	3,89	2,89	40,78	95,89	2,8
0 : 1	8,41	2,16	5,17	69,92	145,07	2,12

Наличие на поверхности образцов на основе ГОЦ и ГОА наряду с кислотными и основными центрами имеет немаловажное значение с точки зрения процессов ионного обмена и сорбции, так как данные материалы обладают амфотерными свойствами и могут в широком диапазоне pH поглощать как катионы, так и анионы.

Таким образом, согласно проведенным исследованиям сферогранулированные сорбенты на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия характеризуются специфической сорбцией, о чем свидетельствует сдвиг ТНЗ в область значений поверхностного заряда $\sigma \neq 0$. Все образцы, полученные на основе ГОЦ и ГОА (кроме образца 5), показывают близкие значения точки нулевого заряда вблизи $pH = 7$ и проявляют амфотерность с точки зрения теории Бренстеда – Лоури, что подтверждается спектрофотометрическими исследованиями кислотно-основных центров образцов. Сорбент на основе гидратированного оксида алюминия (образец 5) не проявляет специфическую сорбцию, и значение точки нулевого заряда при $pH = 3,6$ существенно отличается от других образцов, что свидетельствует о преимущественной сорбции катионов в широком спектре pH. Таким образом, изменение состава сорбентов на основе смеси гидратированных оксидов циркония и алюминия незначительно влияет на положение точки нулевого заряда, однако наряду с другими факторами влияет на протекание специфической сорбции на поверхности образцов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дацко Т. Я., Зеленцов В. И. Зависимость поверхностного заряда и адсорбции фтора γ -окисью алюминия от температуры раствора // Электронная обработка материалов. 2009. № 5. С. 65–73.
2. Yuxselen Y., Kaya A. Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions // Water Air Soil Poll. 2003. Vol. 145. P. 155–168.
3. Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach // J. Colloid Interface Sci. 2009. Vol. 337. P. 439–448.
4. Muhammad S., Tasleem S., Wussem M., Nacem A., Hussain J., Jan M. T. Surface charge properties of zirconium dioxide // Iranian J. of Science and Technology. 2012. Vol. A4. P. 481–486.

5. Regazzoni A. E., Blesa M. A., Maroto A. J. G. Interfacial properties of zirconium dioxide and magnetite in water // *J. Colloid Interface Sci.* 1983. Vol. 91. P. 560–570.
6. Ardizzone S., Garella S. Oxide/solution interface: non-simple coulombic interactions supported by K⁺ ions // *Mater. Chem. Phys.* 1992. Vol. 31. P. 351–354.
7. Ardizzone S., Bianchi C. L. Electrochemical features of zirconia polymorphs, the interplay between structure and surface OH species // *J. Electroanal. Chem.* 1999. Vol. 465. P. 136–141.
8. Семушина Ю. П., Печенюк С. И. Кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей оксигидратов железа (III), циркония (IV) и хрома (III) // *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Математика. Физика. Химия.* 2006. № 7. С. 244–247.
9. Palmer D. A., Machesky M. L., Benzeuth P., Weselowski D. J., Anovitz L. M., Deslon J. C. Adsorption of ions on zirconium oxide surfaces from aqueous solutions at high temperature // *J. Solution Chem.* 2009. Vol. 38. P. 907–924.
10. Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach // *J. of Colloid and Interface S.* 2009. Vol. 337. P. 439–448.
11. Калинина Е. Г. Физико-химические закономерности электрофоретического осаждения тонкопленочного твердого электролита на основе ZrO₂ : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04. Екатеринбург, 2010. С. 23.
12. Куделко Е. О., Мальцева Т. В., Беяков В. Н. Анионообменные свойства оксигидратов состава M_xAl_{1-x}O_y · nH₂O, M – Zr, Ti, Sn // *Укр. хим. журн.* 2012. Т. 78, № 1. С. 6–11.
13. Сорочкина Е. А., Смотряев Р. В. Исследование характеристик пористой структуры сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия // *Тр. Одес. политехн. ун-та. Одесса*, 2013. Вып. 3 (42). С. 253–257.
14. Сорочкина К. О., Смотряев Р. В. Розробка золь-гель методу отримання сорбенту на основі гідратованого ZrO₂ // *Сб. матеріалів науково-практичної конференції «Хімічна технологія та інженерія»* (Донецьк, 22–24 берез. 2011 г.). Донецьк, 2011. С. 42–46.
15. Parks G. A., de Bryun P. L. The zero point of charge of oxides // *J. Phys. Chem.* 1962. Vol. 66. P. 967.
16. Жуков А. Н. Электроповерхностные явления в капиллярных и дисперсных системах : учеб. пособие. СПб., 2012. С. 112.
17. Соколова Т. А., Трофимов С. Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен : учеб. пособие по некоторым главам химии почв / под ред. Т. А. Соколова. Тула, 2009. С. 172.
18. Печенюк С. И. Закономерности сорбции анионов аморфными оксигидроксидами (обзор) // *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия.* 2013. Т. 5, № 2. С. 26–54.
19. Сорочкина Е. А., Смотряев Р. В., Калашников Ю. В., Груздева Е. В. Кислотно-основные свойства поверхности сферически гранулированных сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия // *Вопр. химии и хим. технологии.* 2013. Вып. 6. С. 102–104.
20. Keisuke F., Sverjensky D. A. A surface complexation model for sulfate and selenate on iron oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence // *Geochimica et Cosmochimica Acta. Sulfate and selenate surface speciation on oxides.* 2007. Vol. 71. P. 1–24.
21. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Подловченко Б. И., Софонов В. А., Степина Е. В., Федорович Н. В. Практикум по электрохимии : учеб. пособие для хим. спец. вузов / под ред. Б. Б. Дамаскина. М., 1991. С. 288.
22. Назарковский М. А., Гочарук Е. В., Плахов Е. М., Оранская Е. И., Skwarek E., Skubiszewska-Zieba, Lieboda R., Janusz W., Гуныко В. М. CuO-содержащие титанокомпозиты на поверхности нанокремнезема А-300. Синтез и свойства // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2012. Т. 3, № 2. С. 172–177.
23. The environmental chemistry of aluminum. 2nd ed. / ed. by G. Sposito. Boca Raton, 1996.

Поступила в редакцию 14.04.2014.

Екатерина Александровна Сорочкина – аспирант кафедры технологии неорганических веществ и экологии Украинского государственного химико-технологического университета (г. Днепропетровск).

Роман Васильевич Смотряев – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и экологии Украинского государственного химико-технологического университета.